

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-258756

(43) Date of publication of application : 08. 10. 1993

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

C23C 14/20

C23F 4/00

H01M 8/10

(21) Application number : 04-078780

(71) Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22) Date of filing : 02. 03. 1992

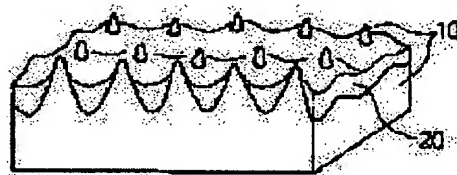
(72) Inventor : KATO HIDEO
OKAMOTO TAKAFUMI
BABA ICHIRO

(54) SURFACE TREATING METHOD FOR FUEL BATTERY ELECTROLYTE FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a fuel battery electrolyte film having an enlarged field of reaction by sputtering of metal after surface roughening is carried out, thermal damage attributable to the surface treatment being able to be made small while entry of impurity is able to be prevented, highly precise control being able to be made of the composition of an alloy if the metal is such an alloy.

CONSTITUTION: The surface of a fuel battery ion conductive polymer 10 is subjected, by plasma etching, to surface roughening treatment, after which sputtering of metal is conducted to cause laminating of a metal layer 20 on the ion conductive polymer surface. In this way, the surface treatment of the ion conductive polymer is carried out.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration][Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

일본공개특허공보 평05-258756호(1993.10.08) 1부.

[첨부그림 1]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-258756

(43)公開日 平成5年(1993)10月8日

(51)Int.Cl. ⁹	種別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9082-4K		
C 2 3 C 14/20		7308-4K		
C 2 3 F 4/00	A	8414-4K		
H 0 1 M 8/10		9082-4K		

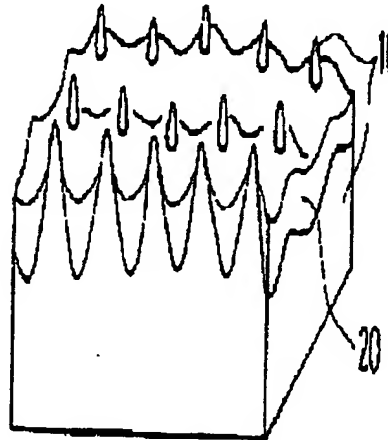
審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平4-78780	(71)出願人	000083328 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月2日	(72)発明者	加藤 英男 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技研研究所内
		(72)発明者	岡本 隆文 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技研研究所内
		(72)発明者	馬場 一郎 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社本田技研研究所内
		(74)代理人	弁護士 白井 重隆

(54)【発明の名称】 燃料電池用電解質膜の表面処理方法

【構成】 燃料電池用イオン導電性ポリマー表面にブラズエッチングにより表面粗化処理を施したのち、金属を介して、イオン導電性ポリマー表面に金属層を積層させることにより、イオン導電性ポリマーの表面処理を行う。

【効果】 表面粗化したのち、金属をスパッタすることにより、反応場の拡大された燃料電池用電解質膜が得られる。また、処理による熱的ダメージが低く、不純物混入を防止することが可能であり、該金属が合金の場合には合金の組成制御も精度よく行える。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質膜の表面に表面粗化処理を施したのち、表面粗化された電解質膜表面に金属をスパッタすることにより金属層を堆積させることを特徴とする燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項 2】 電解質膜がイオン導電性ポリマーである請求項 1 記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項 3】 表面粗化処理がプラズマエッチングによる処理である請求項 1 または 2 記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項 4】 金属が白金または白金を含有する合金である請求項 1～3 いずれか 1 項記載の燃料電池用電解質膜の表面処理方法。

【請求項 5】 表面に複数の凹部および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積したことを特徴とする積層体。

【請求項 6】 金属層が電解質膜表面に密着して堆積した請求項 5 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池用の電解質膜の表面処理方法および表面に凹凸のある電解質膜上に金属層が堆積した積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、一般に電解質膜とその両側に設けられたアノードおよびカソードからなる単位電池を、セパレータを介して積層してなる。各電解質膜上で燃料ガスと酸化剤ガスとの酸化還元反応が起こるようにするために、各セパレータには各ガスの流路形成されている。

【0003】 反応ガスは、燃料ガスと酸化剤ガスからなり、セパレータのアノード側流路内には燃料ガスが供給され、一方カソード側のセパレータの流路内には酸化剤ガスが供給される。このような反応ガスの供給の結果、電気化学的反応の進行にともない電子が発生し、この電子を外部回路から取り出すことにより、電気エネルギーを発生する。

【0004】 このような燃料電池として、電解質膜をイオン交換膜などのイオン導電性ポリマーにより形成し、その上に電極触媒層を形成してなるものが考えられる。この場合、電極触媒層は、スプレー法、塗布法、ホットプレス法、メッキ法などにより形成される。また、プラズマエッチングにより表面処理したのち、無電解メッキを行う方法、電解質膜にイオンを直接注入する方法などが提案されている。

【0005】 しかしながら、電解質膜に表面粗化処理なしに、直接、ホットプレス、メッキなどで電極触媒層を形成した場合、表面が平滑なので酸化還元などの反応場面積が小さい。これを改良するために、表面をプラズマエッチングしたのち、無電解メッキする方法も提案されているが、エッチングからメッキに移る過程で表面に異物が付着する恐れがある。

【0006】 また、イオン注入の方法では、 P^{+} イオンなどの質量の大きなイオンを電解質膜に衝突させるために電解質膜に与える熱的な被害が大きく、冷却を必要とする。また、この方法で 2 種以上のイオンを注入しても、合金化するかどうか疑問である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上のような従来の技術を背景になされたものであり、電解質膜の表面粗化により反応場の拡大を可能にし、不純物の混入が防止され、また熱的なダメージがなく、 P^{+} 合金などの合金の組成制御が可能である表面処理方法および表面に複数の凹凸がある電解質膜上に金属層の堆積した積層体を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、電解質膜の表面に表面粗化処理を施したのち、表面粗化された電解質膜表面に金属をスパッタすることにより金属層を堆積させることを特徴とする燃料電池用電解質膜の表面処理方法、および表面に複数の凹部および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積したことを特徴とする積層体を提供するものである。

【0009】 本発明において、電解質膜としては、イオン導電性ポリマーを用いると効果的である。このイオン導電性ポリマーとしては、ポリパーフルオロスルホン酸（例えば、ナフィオン 117（デュポン社製、陽イオン交換膜））などが好ましい。また、電解質膜の膜厚は、およそ 50～200 μm 程度である。

【0010】 本発明において、表面粗化の方法としては、プラズマエッチング、サンドブラストなどの方法が挙げられるが、好ましくはプラズマエッチングである。

【0011】 前記プラズマエッチングは、例えば低圧のガスの雰囲気下において、電極間に直流あるいは交流を印加して、持続する放電に電解質膜をさらし、放電により生成した電子、イオンなどの種々の活性粒子で表面を連続的に処理することにより行えばよい。

【0012】 前記プラズマエッチング処理装置内のガス圧力は $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 、好ましくは $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ である。処理装置内の雰囲気としては、アルゴン、チタニウム、酸素などの無機ガス、およびこれらの混合ガスなどが挙げられる。また、印加電圧は、0.1～1 kV が好ましい。また、処理時間については、3～90 分が好ましい。なお、印加電圧および処理時間については、印加電圧が大きくなるほど被処理物（電解質膜）の表面が粗くなり、また処理時間が長くなるほど表面が粗くなる傾向を示す。このようなアルゴンイオン、チタニウムイオンなどを用いるプラズマエッチングは、前述した公知のイオン注入に比べ、熱的ダメージが小さく、冷却の必要がなく、好ましい粗化方法である。

【0013】このようにして、表面を粗化したのち、処理後の表面に金属をスパッタし、金属を堆積させる。このスパッタする金属としては、白金または白金を含有する合金が好ましい。白金と合金にする金属としては、パラジウム、ルビジウム、ルテニウム、チタン、クロム、コバルトなどが挙げられる。

【0014】前記スパッタ処理の方法としては、あらかじめ金属（例えば、白金あるいは白金と合金にされる金属の二元あるいは多元金属）製のターゲットを製造しておき、これを用いて常法により金属層を形成する方法、材質の異なる2枚のターゲット（例えば、一方は白金、他方はパラジウム、ルビジウム、ルテニウム、チタン、クロム、コバルトなど）を相対させて配置し、各ターゲットにそれぞれ異なる電圧を印加してスパッタすることにより、電解質膜表面に所定の組成比の合金層を形成する、いわゆる対向ターゲット式合金スパッタ法などが挙げられる。

【0015】対向ターゲット式合金スパッタ法を用いることにより、あらかじめ合金製のターゲットを製造しておく必要がなく、直接、合金のスパッタ層を製造することができる。なお、組成比については、材質の異なる2枚のターゲットに印加する電圧をそれぞれ個別に増減させ、調整することにより、所望のものとすることができ、精度のよい組成制御が可能であり、触媒活性の高い合金層が形成できる。例えば、白金とチタンとからPt 8 T 1 の合金の層を得ようとする場合、白金のターゲットとT 1 のターゲットとに印加する電圧の比を約7:10程度とすればよい。

【0016】このようなスパッタ層の付着量は、0.04~2.0mg/cm²程度とするのが普通である。

【0017】なお、本発明において、エッチング機給付きスパッタ装置を用いれば、エッチングとスパッタが同一装置で行え、真空のまま連続してエッチングからスパッタの操作に移行でき、不純物の混入が防止できる。

【0018】また、アルゴンイオン、チタニウムイオンなどを用いるプラズマエッチングは、前述のイオン注入に較べ熱的ダメージが小さく、対向ターゲット式スパッタ装置によるスパッタリングはスパッタリング時に電解質膜にプラズマが照射することがないので、熱的ダメージがほとんどなく、両工程を通して冷却の必要がない。

【0019】このようにして表面粗化され、金属をスパッタされることにより、複数の凹部および凸部を有する電解質膜上に金属層が堆積した膜層体を得られる。ここにおいて、金属層は、電解質膜の表面に密着して堆積している。これは、表面粗化がなされ、微細な凹凸が表面に形成しているため、電解質膜と金属の接着力が向上するためである。

【0020】

【作用】図1にプラズマエッチングにより表面粗化された電解質膜の拡大模式斜視図を、さらにこの膜に金属を

スパッタし堆積させた本発明の膜層体の拡大模式斜視図を図2に示した。ここにおいて、10は電解質膜、20は金属である。

【0021】このように、プラズマエッチングすることにより、表面に複数の凹凸が形成され、それにより表面積が増大し、そこに白金などの触媒が堆積し、凹部に入りこみ、酸化還元反応場が有効に拡大する。反応場とは、電解質膜の白金などの金属触媒とガスの三相界面のことであり、電解質膜の凹凸のヒダの奥まで金属が入りこむことによって、はじめて反応場が拡大したことになるのである。

【0022】このような様子を図3に示す。図3は、図2の断面図である。電解質膜の表面は、僅かに酸素透過性があるので、表面相30はすべて反応場となり、これが拡大していることが分かる。カソードの場合なら、ここで(1/2)O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂Oの反応が起こる。

【0023】このように、表面粗化、金属スパッタにより、反応場の拡大された、すなわち、外形面積に対し、実効面積の拡大した膜層体を得られるのである。

【0024】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、本実施例に拘束されるものではない。

【0025】実施例1

ナフィオン117（デュポン社製）の10cm×10cmのフィルム（厚さ175μm）に対して、スパッタ装置により投入電力20Wにて、30分間Arプラズマエッチング処理を施した。その後、対向ターゲット式合金スパッタ法により、一方のターゲットをPt、他方のターゲットをT 1としてPt 8 T 1粒子が堆積されるように印加電圧を調整し、0.2mg/cm²の厚さになるまでスパッタ処理を施し、イオン交換膜型燃料電池用のカソード電極触媒層を得た。

【0026】このようにして得られた電極触媒層においては、反応場が拡大し、カソードの酸素還元反応をすみやかに進めることが可能となり、これによってカソードでの電圧損失（カソード過電圧）を低減させることにより燃料電池発電性能の向上を図ることができる。この電極触媒層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を図4に示す。

比較例1

プラズマエッチング処理をしない以外は、実施例1と同様にして電極触媒層を得た。この電極触媒層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を図4に示す。

【0027】

【発明の効果】本発明の方法によれば、電解質膜の表面を粗化して、さらに金属を堆積させることにより、反応場の拡大された、すなわち外形面積に対し、実効面積の拡大した電解質膜金属膜層体を得ることができる。ま

[첨부그림 4]

た、本発明の方法は、熱的ダメージが小さく、表面粗化をプラズマエッチングで行い、同一装置でスパッタを行えば、不純物の混入も防ぐことができる。また、対向ターゲット式合金スパッタ法を用いれば、合金の組成制御が精度よく行えるので、触媒活性の高い合金相を形成することができる。

【図1】プラズマエッチングにより表面粗化された電解質膜断面模式図である。

【図2】表面粗化された電解質膜に金属が堆積した本発明の膜層体の拡大模式斜視図である。

【図3】図2の断面図である。

【図4】実施例1および比較例1で得られた電極触媒層を用いた燃料電池の電流と電圧の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

10 電解質膜

20 金属

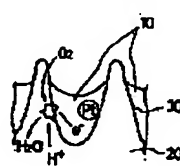
【図1】



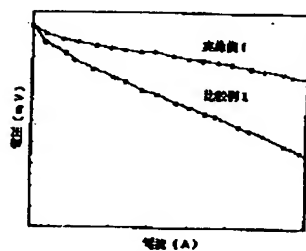
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.